



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. <u>58</u>
Ημερομηνία <u>11-10-2004</u>

# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

## ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

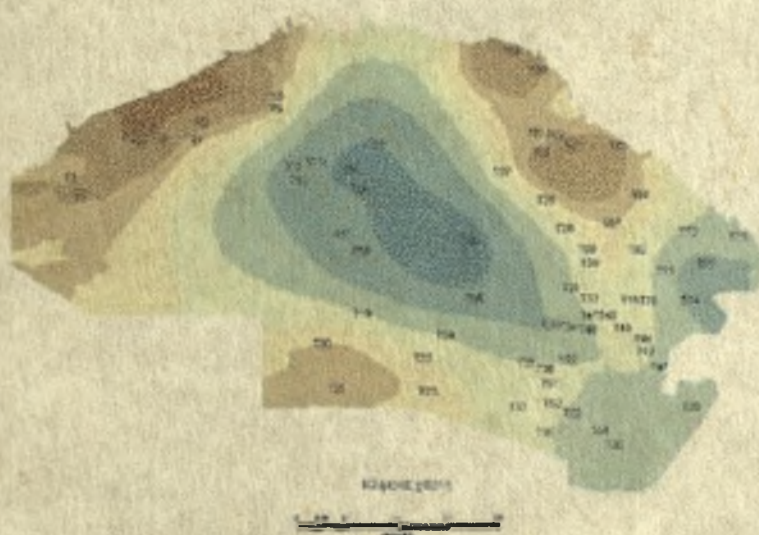
### ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

#### ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

#### ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ψευδαργύρου σε εδάφη  
του  
νομού Λάρισας, περιοχή Ελασσόνας**

**Σαρλικιώτη Βάια**



Βόλος 2004





**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ**  
**ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.:	4207/1
Ημερ. Εισ.:	16-12-2004
Δωρεά:	Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός:	ΠΤ – ΦΠΑΠ
	2004
	ΣΑΡ

## **Ευχαριστίες**

Κατά την συγγραφή αυτής της διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Ιωάννη Μήτσιο για την στήριξη και την καθοδήγηση που μου πρόσφερε όλα αυτά τα χρόνια. Η ενθάρρυνση του και οι συμβουλές του μου πρόσφεραν αμέτρητη βοήθεια και με βοήθησαν να ξεπεράσω κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω και στους Καθηγητή κ. Χρήστο Γούλα και κ. Νικόλαο Δαναλάτο όπου ως επιβλέποντες καθηγητές μου ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν σε κάθε δυσκολία.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Σταμάτη Φλωρά, Ερευνητή Β΄ του Εθ. Ι. ΑΓ. Ε. (Ιντιτούτου Χαρτογράφησης Λάρισας) και διδάσκοντα (ΠΔ. 407/80) στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας του οποίου η βοήθεια ήταν καθοριστική στην χρήση του προγράμματος ArcGIS και στην δημιουργία των χαρτών.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στα άλλα μέλη του Εργαστηρίου Εδαφολογίας και ιδιαίτερα στην κα. Ευαγγελία Γκόλια Χημικό και την κα. Φωτεινή Τσακμάκη Τεχνολόγο του Εργαστηρίου Εδαφολογίας οι οποίες ήταν πάντα δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια της δουλειάς μου



## Περίληψη

Σε σύνολο εβδομήνταπέντε δειγμάτων που παρελήφθησαν από την περιοχή της Ελασσόνας του Νομού Λαρίσης έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαθέσιμου και του ολικού ψευδαργύρου. Ο προσδιορισμός τους έγινε με εκχύλιση με διάλυμα DTPA και με πέψη με aqua regia αντίστοιχα. Η μέτρηση των συγκεντρώσεων έγινε με τη χρήση της συσκευής της ατομικής απορρόφησης και με τη μέθοδο της φλόγας.

Στη συνέχεια τα στοιχεία των συγκεντρώσεων περάστηκαν σε βάση δεδομένων του προγράμματος του ArcGIS v 8.2 και πραγματοποιήθηκε γεωστατιστική ανάλυση και ανάλυση των δεδομένων βάση μοντάλων του προγράμματος. Τα αποτελέσματα απεικονίστηκαν σε θεματικούς χάρτες όπου δείχνεται η χωρική παραλλακτικότητα του διαθέσιμου και του ολικού ψευδαργύρου στην περιοχή της Ελασσόνας.

## 1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

### 1.1 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και τα ανώτερα φυτά. Ο Raulin το 1869 και το 1870, ανακάλυψε τα ευεργετικά αποτελέσματα της παρουσίας του Zn στην ανάπτυξη του *Aspergillus niger*, αλλά το 1926 οι Sommer και συνεργάτες διατύπωσαν την άποψη ότι ο Zn σε μικρά ποσά είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των ανώτερων φυτών και ζώων. Ο Mertz το 1981, υποστήριξε ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι 15 mg Zn ανά ημέρα.

Ο ψευδάργυρος λειτουργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών.

#### 1.1.1 Προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη

##### α. Γεωχημική προέλευση του Zn:

Το 1972 ο Lindsay υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στη λιθόσφαιρα υπολογίζεται σε 80 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος. Οι κύριες πηγές ψευδαργύρου είναι τα θειούχα ορυκτά (ZnS) όπως ο σφαλερίτης και ο βουρσίτης, ο σμιθσινίτης (ZnCO<sub>3</sub>), ο βιλλεμίτης (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), ο τσινγοσίτης (ZnSO<sub>4</sub>), ο φρανκλινίτης (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) και ο οπείτης [(Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O)].

Ο Lindsay (1991), υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 40 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος στα όξινα πετρώματα (γρανίτες), μέχρι 100 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος στα βασαλτικά πετρώματα. Οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 80-120 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος, ενώ στα ασβεστολιθικά πετρώματα και τους δολομίτες η συγκέντρωσή του είναι πιο μικρή και κυμαίνεται από 10-30 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος. Στα εδάφη ο Graham το 1953, ο Sillanpää το 1982 και οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι η μέση συγκέντρωσή του ψευδαργύρου κυμαίνεται από 10-300 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους, ενώ η συνηθέστερη τιμή είναι η 50 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους.

##### β. Γεωργικά υλικά:

Οι ερευνητές Andersson το 1977 και ο Adriano, το 1986, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του Zn που περιέχεται στα φωσφορικά λιπάσματα κυμαίνεται από 50 μέχρι 1450 mg kg<sup>-1</sup>, στον ασβέστη από 10 μέχρι 450 mg kg<sup>-1</sup>, ενώ στην κοπριά από 15 μέχρι 250

mg kg<sup>-1</sup>. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι υπάρχουν παρασιτοκτόνα τα οποία έχουν μέχρι και 25% κατά βάρος περιεκτικότητα σε Zn και θεωρείται ότι συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της ρύπανσης των γεωργικών εδαφών.

#### **γ. Προσθήκη ψευδαργύρου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού:**

Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά περιέχει ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων Zn, οι οποίες συνήθως είναι υψηλότερες από τις τιμές των συγκεντρώσεων Zn που υπάρχουν στο έδαφος (Webber *et al.*, 1984). Ο Davis το 1980, οι Dowdy και συνεργάτες το 1976 και ο O' Riordan το 1986, υπολόγισαν αντίστοιχα ότι η ποσότητα του Zn στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού είναι 4100, 1500 και 2790 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας.

**δ. Ατμοσφαιρική απόθεση:** Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (Kabata and Pendias, 1984). Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό το βαθμό ρύπανσης των εδαφών από ψευδάργυρο.

Πέρα από τις προαναφερθείσες πηγές υπάρχουν και άλλοι φυσικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στην ρύπανση από Zn όπως οι εκπομπές αερίων από τα ηφαίστεια καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια που σκορπίζονται στον αέρα.

#### **1.1.2 Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος**

Ο Zn στα εδάφη είναι δυνατόν να εμφανιστεί με τις εξής μορφές:

- Υδατοδιαλυτές μορφές του Zn: είναι το σύνολο των ενώσεων του ψευδαργύρου που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμες μορφές του Zn: είναι οι ενώσεις του ψευδαργύρου που συγκρατούνται στα εδαφικά σωματίδια, εξαιτίας των ηλεκτρικών φορτίων.
- Συμπλοκοποιημένες μορφές του Zn: είναι οι ενώσεις στις οποίες ο ψευδάργυρος δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Σε αυτή τη κατηγορία περιλαμβάνονται επίσης και οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία.
- Μορφές του Zn που είναι δεσμευμένες στα ορυκτά της αργίλου και σε αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια.
- Μορφές του Zn που βρίσκονται δεσμευμένες σε μητρικά πετρώματα.

Οι μορφές του Ζn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατό να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές.

Οι παραπάνω μορφές του Ζn καθώς και η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις παρακάτω σταθερές:

- ✦ Καταβύθιση και διάλυση
- ✦ Συμπλοκοποίηση και απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία
- ✦ Προσρόφηση και εκρόφηση.

Η διαδικασία που πρόκειται να επικρατήσει, ελέγχεται από τους εξής παράγοντες: από την συγκέντρωση των ιόντων  $Zn^{2+}$  καθώς και την παρουσία άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα, από το είδος και τον αριθμό των επιφανειών προσρόφησης της στερεάς φάσης του εδάφους, από την συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα και έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν οργανοψευδαργυρικές ενώσεις, από την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Σε περίπτωση που μεταβληθούν μία ή περισσότεροι παράμετροι της συνολικής ισορροπίας του ψευδαργύρου στο έδαφος τότε θα έχουμε μετακίνηση των επιμέρους ισορροπιών προς τα αριστερά ή τα δεξιά μέχρι την επάνοδο της ισορροπίας στο σύστημα. Παράγοντες που επηρεάζουν το σύστημα είναι η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά, απώλειές του από το έδαφος λόγω έκπλυσης, προσθήκη του στο έδαφος λόγω αυξημένων γεωργικών δραστηριοτήτων είτε λόγω αέριας απόθεσης, εξαιτίας της μεταβολής του pH του εδάφους, της ανοργανοποίησης της οργανικής ουσίας και τέλος λόγω της μεταβολής του δυναμικού οξειδοαναγωγής που περιέχεται στο έδαφος.

Στο έδαφος ο Ζn εμφανίζεται πιο συχνά με τη μορφή του  $Zn^{2+}$  (Hinz and Selim, 1994).

Πλήθος επιστημόνων έχουν ασχοληθεί με τις αντιδράσεις προσρόφησης ανάμεσα στον Ζn και τα συστατικά του εδάφους, όπως οι Lindsay, το 1972; Farrah, and Pickering, 1977; Peneva, 1976; Kuo and Mikkelsen, 1979; Brummer *et al.*, 1988. σε γενικές γραμμές η προσρόφηση του Ζn στο έδαφος ακολουθεί δυο διαφορετικούς μηχανισμούς: Ένας σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ένας σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών υποκαταστατών.

Οι McBride και Blasiac το 1979 υποστήριξαν ότι η συγκράτηση του υδροξειδίου του ψευδαργύρου από τις επιφάνειες των ορυκτών της αργύλου καθορίζεται σημαντικά από το pH του εδάφους. Συγκεκριμένα ειπώθηκε ότι η προσρόφηση του ιόντος  $Zn^{2+}$  είναι

δυνατό να ελαττωθεί σε  $pH < 7$  από την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη κινητικότητα και έκπλυση του Zn από τα όξινα ελαφριάς σύστασης εδάφη. Σε υψηλότερες τιμές pH και με αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, η διαλυτότητα του Zn οφείλεται στον σχηματισμό οργανοψευδαργυρικών ενώσεων. Οι Zyrin και συνεργάτες το 1976, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38% του συνολικού ποσού του Zn), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του φτάνουν το 1 μέχρι 20% και σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις ποσοστό 1,5 μέχρι 2,3% του συνολικού ποσοστού.

Οι ερευνητές Kabata και Pendias το 1992, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση από τα οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου, παρουσιάζεται από τον αλλουσίτη και τον αλλοφανή, ενώ η μικρότερη από τον μοντοριλλονίτη. Οι μορφές του Zn που είναι δυνατό να προσροφηθούν είναι προϊόντα υδρόλυσης του Zn. Συχνά επίσης ο Zn καταβυθίζεται με τη μορφή του  $Zn(OH)_2$ . Σύμφωνα με τους Misra και Tiwaris, το 1966, είναι δυνατό να σχηματίζονται ανθρακικά άλατα του Zn.

Η οργανική ουσία του εδάφους, δεσμεύει τον ψευδάργυρο που βρίσκεται στο έδαφος δημιουργώντας σταθερούς δεσμούς. Τα χουμικά οξέα είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον, αλλά τα φουλβικά οξέα είναι διαλυτά τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ουσίες του χούμου και τον Zn έχουν μελετηθεί από μεγάλο αριθμό ερευνητών: Mortensen, 1963; Geering and Hodgson, 1969; Verloo, 1979; Norvell, 1991; Stevenson and Ardakani, 1991. Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φουλβικά οξέα παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το μεταλλικό κατιόν, η οποία φαίνεται από τις σταθερές σταθερότητας που έχουν τα σύμπλοκα του μετάλλου με τα οξέα αυτά. Η τιμή των σταθερών σταθερότητας αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο Verloo το 1979, έδειξε ότι η K παρουσιάζει δύο μέγιστες τιμές, μία σε  $pH=6$  και μία σε  $pH=9$ . Αυτό είναι δυνατό να οφείλεται στη διάσταση των λειτουργικών καρβοξυλιακών και υδροξυλικών ομάδων στο μόριο των φουλβικών οξέων.

### 1.1.3 Μέθοδοι Προσδιορισμού του Ψευδαργύρου στο έδαφος

- Ολική ποσότητα Zn στο έδαφος: Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl, HNO<sub>3</sub>, HF.
- Ολική ποσότητα Zn στο έδαφος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του χαλκού που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα): Πραγματοποιείται πέψη του



εδαφικού δείγματος σε ειδική συσκευή πέψης. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl και HNO<sub>3</sub> σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό νερό).

• Ολική ποσότητα Zn στο έδαφος: Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε μίγμα οξέων : HCl, HNO<sub>3</sub> και HClO<sub>4</sub>. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας του ψευδαργύρου που είναι διαθέσιμη προς τα φυτά, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς από πολλούς ερευνητές διάφορα εκχυλιστικά μέσα (Abreu *et al.*, 2002):

- 0,5N CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> + 0,02M EDTA, pH =4,65 (Larkanen and Ervio, 1971 )
- 0,005M DTPA + 0,01M CaCl<sub>2</sub> + 0,1M TEA, pH=7,3 (Lindsay and Norvell, 1969)
- 1M NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> + 0,005M DTPA, pH=7,6 (Soltanpour and Schwab, 1977)
- 0,1M HCl (Viets *et al.*, 1954; Nelson *et al.*, 1959)
- 2N MgCl<sub>2</sub> (Stewart and Berger, 1959)
- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + EDTA (Trierweiler and Lindsay, 1969)
- 0,1M NaNO<sub>3</sub> (Hani and Gupta, 1983)
- 0,05M CaCl<sub>2</sub> (Saurbeck and Styperek, 1985)
- 0,5M HNO<sub>3</sub> (Cottenie *et al.*, 1982 )
- 0,5N CH<sub>3</sub>COONa + DTPA, pH =4,8 (Wolf, 1982)

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται πιο συχνά για την παραλαβή του διαθέσιμου κλάσματος του Zn είναι η μέθοδος στην οποία χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο διάλυμα 0,005M DTPA + 0,01M CaCl<sub>2</sub> + 0,1M TEA, σε pH=7,3.

#### 1.1.4 Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος – φυτό

##### α. Ο ψευδάργυρος στη θρέψη των φυτών

Τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι δυνατό να παρατηρηθούν στις εξής κατηγορίες εδαφών:

- Σε εδάφη τα οποία είναι όξινα και ισχυρά ξεπλυμένα.
- Σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, γιατί το ποσοστό του υδατοδιαλυτού Zn αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας στο έδαφος.

- Σε εδάφη ουδέτερα ή αλκαλικά. Το ποσοστό του Zn που είναι διαθέσιμο προς τα φυτά ελαττώνεται με την αύξηση του pH του εδάφους εξαιτίας της αύξησης της προσρόφησης του Zn από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του εδάφους.

- Χαμηλές θερμοκρασίες γενικά ελαττώνουν την πρόσληψη του Zn από τα φυτά, κυρίως λόγω της μικρότερης ανάπτυξης των ριζών.

- Υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στο έδαφος ελαττώνουν τη διαθεσιμότητα και την πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά. Ανάμεσα στα στοιχεία ψευδάργυρο και φωσφόρο αναπτύσσονται έντονα ανταγωνιστικά φαινόμενα. Η ανταγωνιστική δράση του ψευδαργύρου με το φωσφόρο σχετίζεται με τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη ριζόσφαιρα. (Olsen, 1972; Smilde *et al.*, 1974).

Ανταγωνιστικά φαινόμενα εμφανίζονται επίσης ανάμεσα στο ψευδάργυρο και στα στοιχεία σίδηρο, χαλκό, άζωτο και ασβέστιο. Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών προκαλεί ελάττωση της πρόσληψης του ψευδαργύρου από τα φυτά.

Φυτά δείκτες για τις τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι τα οπωροφόρα δέντρα και κυρίως οι λεμονιές και οι ροδακινιές.

Τα εδάφη εκείνα στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν **τοξικότητες** ψευδαργύρου, είναι τα παρακάτω:

- Όξινα εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας.
- Εδάφη τα οποία είναι ρυπασμένα από ψευδάργυρο που χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις.
- Εδάφη τα οποία έχουν προκύψει από διάβρωση μητρικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ψευδάργυρο.

Τα περισσότερα είδη φυτών είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου. Τα κυριότερα συμπτώματα της τοξικότητας των φυτών από τον ψευδάργυρο είναι τα χλωρωτικά φαινόμενα, κυρίως στα νεαρά φύλλα και η καταστολή της ανάπτυξης των φυτών.

Τα βιοχημικά φαινόμενα που πραγματοποιούνται στο φυτό όταν οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα υψηλές είναι παρόμοια με αυτά που πραγματοποιούνται και στην περίπτωση του χαλκού. Ωστόσο, ο ψευδάργυρος θεωρείται ένα από τα λιγότερο φυτοτοξικά βαρέα μέταλλα. Το όριο φυτοτοξικότητας καθορίζεται από το είδος του φυτού και το γενότυπό του. Τα συνήθη όρια φυτοτοξικότητας σε μεγάλο αριθμό φυτών κυμαίνονται από 100 μέχρι 500 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας (Macnicol and Beckett, 1985).

## **β. Πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά**

Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα φυτά είναι συνάρτηση των επιπέδων του στο εδαφικό διάλυμα, αλλά και στο θρεπτικό διάλυμα στο οποίο είναι δυνατό να αναπτύσσονται τα φυτά. Οι ερευνητές Moore το 1972 και Loneragan το 1975, κατέληξαν σε αντίθετα συμπεράσματα σχετικά με το αν η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά είναι μεταβολική ή μη μεταβολική διαδικασία.

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει δεσμούς στο εσωτερικό των φυτών με χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεΐνες (Weinberg, 1977; Halvorsen and Lindsay, 1977). Ο ρυθμός με τον οποίο ο Zn προσλαμβάνεται από τα φυτά εξαρτάται από το είδος του φυτού, αλλά και το είδος του εδάφους (Ibekwe *et al.*, 1998).

Η κινητικότητα του Zn είναι μεγάλη στα φυτά, μόνο στις περιπτώσεις που το έδαφος ή το εδαφικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε Zn. Στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του Zn είναι μικρή, ανάλογα ελαττώνεται και η μετακίνησή του προς τα διάφορα όργανα του φυτού.

Στις ρίζες η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από τις κορυφές των φυτών. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Zn στο έδαφος, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα ώριμα φύλλα, ενώ σε περιπτώσεις εδαφών που είναι επαρκώς εφοδιασμένα με Zn παρατηρείται μετακίνηση από τα πιο ώριμα στα νεώτερα φύλλα.

Ο βιοχημικός ρόλος του ψευδαργύρου στα φυτά είναι σημαντικός, καθώς αποτελεί δομικό συστατικό μεγάλου αριθμού ενζύμων: δευδρογονασών, πρωτεϊνασών και πεπτιδασών. Η βασική λειτουργία του στα φυτά είναι ότι συμμετέχει στο μεταβολισμό των υδρογονανθράκων και των πρωτεϊνών, αλλά και στο σχηματισμό των ριβοσωμάτων και του RNA (Prince *et al.*, 1972).

## **1.2 Γεωγραφικά Πληροφοριακά Συστήματα (ΓΠΣ)**

### **1.2.1 Geographical Information Systems (GIS)**

Ένα Εδαφικό Πληροφοριακό Σύστημα (Land Information System) (Burrough, 1986, Davidson *et al.*, 1994) είναι ένα σύστημα εργαλείων –προγραμμάτων, το οποίο επιτρέπει τη συλλογή, αποθήκευση, ενημέρωση, διαχείριση, εκτύπωση και αξιολόγηση γεωγραφικών, εδαφικών ή άλλων δεδομένων.

Είναι ένα συνεχώς αναπτυσσόμενο επιστημονικό αντικείμενο το οποίο βρίσκεται στην τομή πολλών επιστημών, όπως γεωγραφίας, τοπογραφίας, Η/Υ, φωτογραμμετρίας, τηλεπισκόπησης, στατιστικής, γεωστατιστικής κλπ. Το 1980 εμφανίστηκε η πληροφοριακή



τεχνολογία η οποία έδωσε φθηνά ηλεκτρονικά εργαλεία για αποθήκευση, επεξεργασία, ενημέρωση και παρουσίαση των εδαφικών δεδομένων.

Τα στοιχεία ενός Γεωγραφικού Συστήματος Πληροφοριών (GIS) είναι τα εξής:

- Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής (Computer Hardware)
- Τα λειτουργικά συστήματα (Sets of Application Software Modules)
- Σύστημα Οργάνωσης (Proper Organisation Context)

Τα στοιχεία αυτά είναι απαραίτητα για :

- Εισαγωγή και αποθήκευση πληροφορίας
- Ανάπτυξη σχέσεων μεταξύ των πληροφοριών
- Αλλαγή, διαχείριση και ανταλλαγή χωρικών δεδομένων
- Επεξεργασία, ανάκτηση και παρουσίαση βάσης δεδομένων
- Ανάλυση, συνδυασμό και πρόβλεψη γεωγραφικών πληροφοριών

Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών αποτελούνται από αρκετά πολύπλοκα λογισμικά προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών και αποτελούνται από τα εξής βασικά στοιχεία:

- Ένα σύστημα εισαγωγής πληροφοριών και χωρικών δεδομένων το οποίο εισάγει και καταχωρεί όλες τις χωρικές και μη πληροφορίες, που προέρχονται από ήδη υπάρχοντες χάρτες και άλλες πηγές, αλλά και από τα διάφορα συστήματα Τηλεπισκόπησης, κ. α.

- Ένα σύστημα αποθήκευσης και οργάνωσης βάσης δεδομένων, καθώς και ένα σύστημα επεξεργασίας, ανάλυσης και ανάκτησης δεδομένων, τα οποία επεξεργάζονται, αναλύουν και οργανώνουν τα χωρικά και άλλα δεδομένα σε τέτοια μορφή που δίνεται η δυνατότητα για γρήγορη και λεπτομερή ανανέωση των δεδομένων και επιδιορθώσεις λαθών που έχουν πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού της βάσης των δεδομένων.

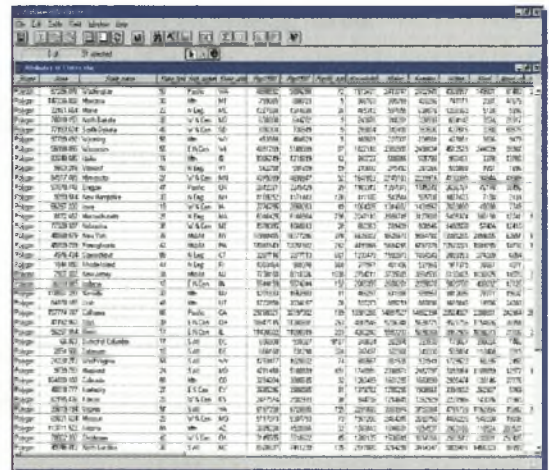
- Ένα σύστημα αναφοράς και εμφάνισης των δεδομένων το οποίο είναι ικανό να δείχνει μέρος ή ολόκληρη τη βάση δεδομένων καθώς και να διαχειρίζεται τη βάση και τα εξαγόμενα αποτελέσματα από χωρικά μοντέλα και άλλα, σε μορφή χάρτη ή πινάκων. Η δημιουργία των χαρτών αυτών ονομάζεται « ψηφιακή χαρτογραφία».

Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών έχουν τη δυνατότητα να οργανώσουν και να επεξεργαστούν ψηφιακά χαρτογραφικά δεδομένα που είναι αποθηκευμένα σε βάσεις δεδομένων. Το περιβάλλον απεικονίζεται με ψηφιακά δεδομένα που ορίζουν θέσεις στο χώρο και αποτελούνται από λίστες χαρακτηριστικών. Τα χαρακτηριστικά

αυτά μπορούν να μετατραπούν σε γραφικά σύμβολα και να παρουσιαστούν σε χάρτη μαζί με άλλα δεδομένα.

Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών δίνουν τη δυνατότητα ανάκτησης τέτοιων δεδομένων με μια απλή μετακίνηση του κέρσορα σε ένα σύμβολο στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή, ενεργοποιώντας τη συγκεκριμένη εντολή. Τα στοιχεία των δεδομένων βρίσκονται αποθηκευμένα σε βάσεις δεδομένων.

Με τον όρο «Βάση Δεδομένων» γίνεται αναφορά σε μια συλλογή σχετικών δεδομένων αποθηκευμένων σε λογισμικά αρχεία και συλλογικά επεξεργαζομένων, συνήθως με τη μορφή πινάκων. Η Γεωγραφική Βάση Δεδομένων περιέχει πληροφορίες σχετικά με το ανάγλυφο της επιφάνειας της Γης και τα χαρακτηριστικά και αντικείμενα που το απαρτίζουν.

The image shows a screenshot of a GIS software interface, likely ArcGIS, displaying a table of spatial data. The table has columns for Name, Alias, Path, Layer, Type, Geometry, Spatial Index, and others. The data rows list various spatial features and their attributes, such as 'POLYLINE', 'POLYLINE', 'POLYLINE', etc., with associated paths and layer names. The interface includes a menu bar at the top and a toolbar on the left.

Εικόνα 1. Γεωγραφική βάση δεδομένων ([www.esri.com](http://www.esri.com))

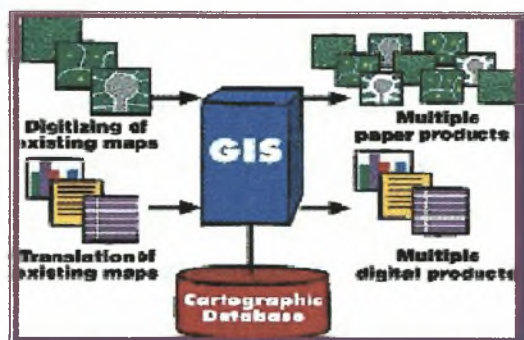
Η πληροφορία αυτή έχει τις εξής τρεις μορφές: 1) τη χωρική ή γεωγραφική, 2) τη κωδικοποιημένη και αυτή με τη μορφή εικόνας (image data). Η χωρική πληροφορία περιέχει τις περιοχές και τα σχήματα των χαρακτηριστικών των χαρτών. Η κωδικοποιημένη πληροφορία, συλλέγεται και παρουσιάζεται για συγκεκριμένες περιοχές με τη βοήθεια των Γ. Σ. Π. σε χάρτες. Τα δεδομένα που βρίσκονται με τη μορφή εικόνων είναι πληροφορίες που έχουν συλλέγει από αεροσκάφη και δορυφορικές πλατφόρμες και πληροφορίες που έχουν μετασχηματιστεί σε ψηφιακή μορφή.

Οι κυριότερες μέθοδοι αποθήκευσης πληροφοριών στους χάρτες είναι δύο. Τα Γεωγραφικά συστήματα πληροφοριών που αποθηκεύουν χαρακτηριστικά χαρτών σε **vector** μορφή χρησιμοποιούν σημεία, γραμμές και πολύγωνα με μεγάλη ακρίβεια. Προτιμώνται σε αγροτικές μελέτες με διακριτά όρια επιφανειών.

Τα **raster** Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών, αποθηκεύουν χαρακτηριστικά από αναλογικούς χάρτες σε raster ή grid μορφή διαχωρίζοντας την επιφάνεια μελέτης

σε σύνολο κυψελίδων. Η μορφή αυτή των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών χρησιμοποιείται κυρίως σε περιπτώσεις ψηφιακής μοντελοποίησης, στατιστικής και γεωστατιστικής, ανάλυσης, προσομοίωσης μοντέλων και εφαρμόζεται στη διαχείριση φυσικών πόρων.

### 1.2.2 Πλεονεκτήματα και δυνατότητες ενός Γεωγραφικού Συστήματος Πληροφοριών: Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα σύμφωνα με τους Burrough, 1986 και Πετράκη, 1998.



Εικόνα 2. Δυνατότητες και εφαρμογές των Γ.Σ.Π. ([www.esri.com](http://www.esri.com))

- Είναι δυνατό να καταγράψουν και να αποθηκεύσουν μεγάλο όγκο πληροφοριών.
- Γίνεται φθηνή, σύντομη και ευέλικτη διαχείριση γεωγραφικών πληροφοριών.
- Σχεδιάζονται μονοθεματικοί ή πολυθεματικοί χάρτες φθηνά και γρήγορα
- Επιτρέπουν την άμεση μελέτη διαφόρων σεναρίων χρήσεων γης
- Διευκολύνουν τη στατιστική επεξεργασία ψηφιακών δεδομένων, ενώ παράλληλα τα δεδομένα επεξεργάζονται και με τη γεωστατιστική ανάλυση.
- Διευκολύνουν τη χρήση γεωστατιστικών μοντέλων τρισδιάστατης πρόβλεψης
- Εκτυπώνουν και μετατρέπουν χάρτες σε διάφορες κλίμακες γρήγορα
- Ελαχιστοποιούν τα λάθη εκτύπωσης των χαρτών
- Υπάρχει δυνατότητα ενημέρωσης δεδομένων στο χώρο και στο χρόνο.
- Έχουν πάρα πολλές εφαρμογές.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του διαθέσιμου και του ολικού ψευδαργύρου των εδαφικών δειγμάτων της περιοχής της Ελασσόνας και η χωροταξική κατανομή των μετρήσεων του ψευδαργύρου με χρήση του προγράμματος GIS.



## 2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 75 συνολικά εδαφικά δείγματα του νομού Λαρίσης, περιοχής Ελασσόνας. Στα δείγματα αυτά μετρήθηκε η ολική και η διαθέσιμη ποσότητα ψευδαργύρου. Για την μέτρηση τους χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι του aqua regia και του DTPA αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έγιναν με την χρήση της συσκευής της ατομικής απορρόφησης και με τη μέθοδο της φλόγας.

### 2.1 Προσδιορισμός ολικών ποσοτήτων βαρέων μετάλλων

Εκχύλιση Βαρέων Μετάλλων που είναι διαλυτά σε Βασιλικό Νερό (Aqua Regia) (Μίγμα  $\text{HCl}$  -  $\text{HNO}_3$  σε αναλογία 3:1)

**Σκοπός:** Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να εκχυλιστούν βαρέα μέταλλα από εδάφη και άλλα παρόμοια υλικά, τα οποία έχουν κατάλληλα προετοιμαστεί και περιέχουν λιγότερο από 20% οργανικό άνθρακα. Υλικά τα οποία περιέχουν περισσότερο από 20% οργανικό άνθρακα χρειάζονται προκατεργασία με μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{HNO}_3$ , αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα του βασιλικού ύδατος που χρησιμοποιείται για την πέψη του μίγματος αντιστοιχεί σε 0,5 gr οργανικού άνθρακα που καλύπτει εδάφη με οργανική ουσία έως 20%. Σε περίπτωση που η ποσότητα του οργανικού άνθρακα ήταν μεγαλύτερη κρίνεται απαραίτητο να πραγματοποιηθούν οι παρακάτω ενέργειες. Στην αρχική ποσότητα των 30 ml του βασιλικού ύδατος προστίθεται 1ml πυκνού διαλύματος  $\text{HNO}_3$  συγκέντρωσης 15,8M για κάθε επιπλέον 0,1gr οργανικού άνθρακα πέρα των 0,5 gr. Το μέγιστο που μπορεί να προστεθεί στο αρχικό διάλυμα είναι 10 ml  $\text{HNO}_3$ .

Το εκχύλισμα που παραλαμβάνεται με την μέθοδο αυτή είναι κατάλληλο για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων με την μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης.

**Αρχή της μεθόδου:** Αρχικά τα εδαφικά δείγματα αφήνονται να ξηραθούν σε συνθήκες εργαστηρίου. Στη συνέχεια διέρχονται από κόσκινο διαμέτρου 2 mm. Το κοσκίνισμα είναι απαραίτητο για την απομάκρυνση των μεγάλων μεγέθους ξένων υλών και κατά συνέπεια την ομογενοποίηση του δείγματος ενώ παράλληλα αυξάνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου καθώς μεγαλώνει η επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με μίγμα των οξέων. Το αεροξηραθέν έδαφος εκχυλίζεται με μίγμα  $\text{HCl}$  -  $\text{HNO}_3$  με παραμονή για 18-24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια βρασμό για δύο ώρες και είκοσι λεπτά μέσα σε ειδικό κλειστό δοχείο, το οποίο περιγράφεται παρακάτω. Στην συνέχεια το εκχύλισμα παραλαμβάνεται και συμπληρώνεται ο όγκος με  $\text{HNO}_3$  σε κατάλληλη ογκομετρική φιάλη.



Κατόπιν προσδιορίζονται τα βαρέα μέταλλα με την μέθοδο προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων με Ατομική Απορρόφηση.

### **Αντιδραστήρια**

Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ήταν όλα αναλυτικώς καθαρά τού Οίκου Merck. Σε όλες τις περιπτώσεις έγινε η χρήση μάρτυρα για την αποφυγή αναλυτικών σφαλμάτων κατά την διαδικασία.

- Το νερό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις ήταν αποσταγμένο.
- HCl συγκέντρωσης 12,0M και πυκνότητας  $d=1,19 \text{ g mL}^{-1}$ .
- HCl συγκέντρωσης 6M.
- HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 15, 8M και πυκνότητας  $d=1,42 \text{ g mL}^{-1}$ .
- HNO<sub>3</sub> περιεκτικότητας 12,5 % κ. ο.
- HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 5M. Παρασκευάζεται με διάλυση 32mL του διαλύματος Δ σε ογκομετρική φιάλη του 1L και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή.

### **Όργανα - σκεύη**

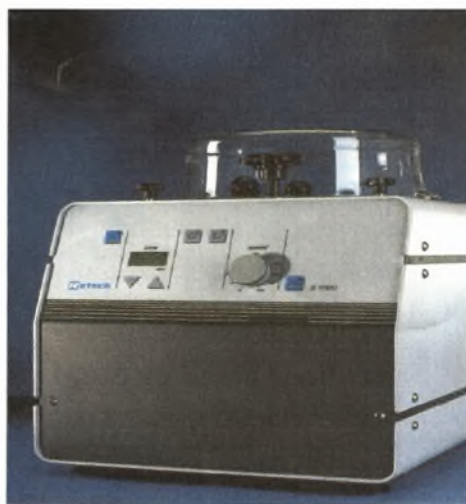
**Καθαρισμός των γυάλινων σκευών:** Όλα τα γυάλινα σκεύη τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις πλύθηκαν αρχικά με απορρυπαντικό και νερό από το δίκτυο ύδρευσης. Στη συνέχεια, παρέμειναν για 6 ώρες σε αραιό διάλυμα HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 0,5 M και μετά από μισή ώρα ξεπλύθηκαν με τη βοήθεια αποσταγμένου ύδατος. Κατόπιν αφέθηκαν να στραγγίσουν.

Τα όργανα και τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις ήταν τα εξής:

- **Μύλος άλεσης.** Ο μύλος που χρησιμοποιήθηκε για την άλεση των εδαφικών δειγμάτων ήταν του Οίκου Gerhard. (εικόνα 3)

Η κατασκευή του μύλου είναι τέτοια που δεν επιβαρύνει τα εδαφικά δείγματα με μεταλλικά στοιχεία. Ο μύλος είναι κατασκευασμένος από ζirkόνιο και πορσελάνη.

Τα εδαφικά δείγματα τοποθετούνται εντός ειδικού δοχείου από πορσελάνη και εντός αυτού τοποθετήθηκαν επίσης και σφαιρίδια από πορσελάνη τα οποία συμμετείχαν στην άλεση του δείγματος.

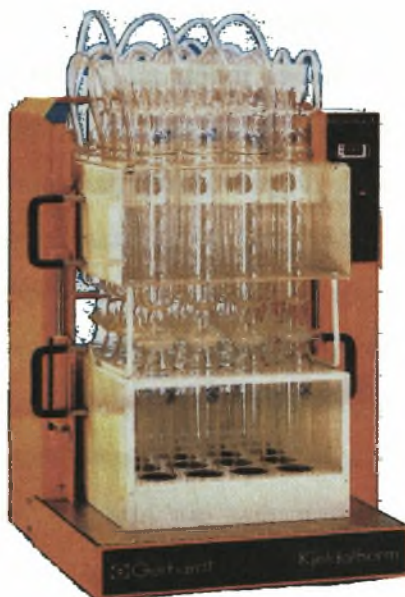


**Εικόνα 3. Μύλος άλεσης .  
Εργαστήριο εδαφολογίας**

Τόσο το δοχείο όσο και τα σφαιρίδια είναι απαλλαγμένα μεταλλικών στοιχείων. Τα σφαιρίδια ήταν συνολικά πέντε και η άλεση πραγματοποιήθηκε με ταχύτητα των 1250 στροφών/min, για χρονικό διάστημα 2 λεπτών.

Το εδαφικό δείγμα μετά την άλεση προκύπτει σε μορφή πούδρας.

- Κόσκινο διαμέτρου 0.150 mm, κατασκευασμένο από πλαστική ύλη, πχ. Nylon.
- Κλειστό σύστημα πέψης (Kjeldahl therm) με ελεγχόμενο σύστημα βρασμού και σύστημα επαναροής, οκτώ θέσεων, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 4



**Εικόνα 4.** Κλειστό σύστημα πέψης του Οίκου Gerhard.  
**Εργαστήριο εδαφολογίας Πανεπιστημίου Θεσσαλίας**

- Χωνί διήθησης διαμέτρου 110 cm.
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL.
- Διηθητικά χαρτιά Whatman No 40.

#### **Προκατεργασία δείγματος**

Η προκατεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται (ISO - 11464). Στη συνέχεια τα δείγματα εδάφους διήλθαν από κόσκινο διαμέτρου 150  $\mu$ m και συγκεντρώθηκαν γύρω στα 20g δείγματος. Έπειτα έγινε προσδιορισμός της % εδαφικής υγρασίας των δειγμάτων.



## Μέθοδος

Ζυγίστηκαν  $3 \pm 0,001$  g εδαφικού δείγματος και τοποθετήθηκαν μέσα στους ειδικούς σωλήνες πέψης σχήματος U. Προστέθηκαν 2mL διαλύματος πυκνού HCl και 7mL πυκνού HNO<sub>3</sub>. Οι σωλήνες παρέμειναν σε ηρεμία στο ειδικό στήριγμά τους και πάνω στην πλάκα θέρμανσης της συσκευής πέψης για 16 ώρες. Πάνω από τους αποστακτικές προσαρμόζονταν οι παγίδες (ειδικοί σωλήνες στο επάνω μέρος των αποστακτήρων για τη δέσμευση ποσοτήτων βαρέων μετάλλων που κατά την πέψη παρασύρονται από τον ατμό) οι οποίες περιείχαν διάλυμα HNO<sub>3</sub> 12,5%.

Μετά την πάροδο των 16 ωρών η θερμοκρασία της συσκευής πέψης σταθεροποιούνταν στους 160-180 °C με ειδική ρύθμιση του υπολογιστή. Ο χρόνος πέψης ήταν δύο ώρες και είκοσι λεπτά. Μετά το τέλος του χρόνου αυτού οι σωλήνες πέψης παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μισή περίπου ώρα έως ότου να ψυχθούν ελαφρά. Στη συνέχεια, μέσω των αποστακτήρων, το περιεχόμενο των παγίδων εκχύνονταν μέσα στους σωλήνες πέψης. Με τον τρόπο αυτό παρασύρονταν στο χώρο των σωλήνων και μικροποσότητες βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο χώρο των αποστακτήρων και σε άλλη περίπτωση θα είχαν διαφύγει μεταβάλλοντος έτσι την ακρίβεια των μετρήσεων και οδηγώντας σε πειραματικό σφάλμα.

Στη συνέχεια ακολουθούσε διήθηση του περιεχομένου του κάθε σωλήνα με τη βοήθεια διηθητικού ηθμού και χωνί διήθησης διαμέτρου 110mm το οποίο τοποθετούνταν πάνω σε ογκομετρική φιάλη των 100mL. Αρχικά γίνονταν η διήθηση του περιεχομένου του σωλήνα και στην συνέχεια προσθέτονταν στο σωλήνα πολλές φορές μικροποσότητες διαλύματος HNO<sub>3</sub> 12,5%, για να ξεπλυθούν όσο το δυνατό πιο καλά οι σωλήνες πέψης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνονταν μέχρι το HNO<sub>3</sub> που παραλαμβάνονταν στο τέλος να είναι διαυγές, χωρίς όμως να ξεπεραστεί ο όγκος των 100mL. Το περιεχόμενο της ογκομετρικής φιάλης μεταγγίζονταν ποσοτικά σε πλαστική φιάλη των 100mL ή σε πλαστικό δοχείο από πολυπροπυλένιο και ακολουθούσε ο ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης.

## 2.2 Προσδιορισμός του Zn με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

### α. Παρασκευή Πρότυπου Υδατικού Διαλύματος Ψευδαργύρου

#### Πρότυπα διάλυμα Ψευδαργύρου 1000 mg L<sup>-1</sup>

Παρασκευάστηκε με διάλυση του περιεχομένου αμπούλας 1 gr καθαρού ψευδαργύρου σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL και συμπλήρωση της μέχρι τη χαραγή με διάλυμα HNO<sub>3</sub> 1%κ.ο. Το πυκνό αυτό διάλυμα του ψευδαργύρου φυλάχτηκε σε φιάλη από πολυαιθυλένιο σε συνθήκες ψύξης και σε θερμοκρασία 4°C. Πριν από κάθε μέτρηση παρασκευάσθηκε σειρά πρότυπων διαλυμάτων, μεταφέροντας σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL τις κατάλληλες ποσότητες του πυκνού διαλύματος και συμπληρώνοντας με διάλυμα HNO<sub>3</sub> 1% v/v μέχρι τη χαραγή. Για τον προσδιορισμό της διαθέσιμης ποσότητας του στοιχείου τα διαλύματα αυτά είχαν συγκέντρωση 1ppm και 3ppm ενώ για την μέτρηση των ολικών συγκεντρώσεων του μετάλλου χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 3ppm και 10ppm. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης κατά την μέτρηση στην ατομική απορρόφηση. Σε τακτά χρονικά διαστήματα εφαρμόζονταν η μέθοδος της σταθερής προσθήκης, για να περιοριστούν οι παρεμποδίσεις των ποικίλων συστατικών των δειγμάτων.

Ο προσδιορισμός του Zn έγινε απευθείας στο αρχικό εκχύλισμα με εξάρτημα φλόγας.

### β. Επιλογή Συνθηκών Ποσοτικού Προσδιορισμ ού των Μετάλλων.

Στον Πίνακα 2.1. παρουσιάζονται οι συνθήκες μέτρησης με AAS του ψευδαργύρου

**Πίνακας 2.1.** Συνθήκες μέτρησης των στοιχείων Zn, με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).

Στοιχείο	λ (nm)	Σχισμή (nm)	Ρεύμα Λυχνίας (mA)	Όριο Ανίχνευσης (mg L <sup>-1</sup> )	Ευαισ θησία(mg L <sup>-1</sup> )	Γραμ μική Περιοχή (mg L <sup>-1</sup> ).
<b>Zn</b>	2 13,9	0,7	20	0,045	0,02	0,05-1

### Παρατηρήσεις

Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονοστοιχειακή, κοίλης καθόδου (HCL), Perkin Elmer. Η ένταση ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε καθορίστηκε από τις οδηγίες του οργάνου και από τις αναγραφόμενες ενδείξεις πάνω στην λυχνία.



**Εικόνα 5.** Λυχνία Κοίλης Καθόδου

### Εργαστήριο εδαφολογίας Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως η συγκέντρωση του μετάλλου που αντιστοιχεί στη μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου στο δείγμα και όχι στο υπόβαθρο του σήματος. Η ένδειξη αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$A_{\min} = A_y + 3 S_y$$

Όπου  $A_y$  είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων του λευκού δείγματος και

Οι μετρήσεις γίνονταν με αποτίμηση του εμβαδού της κορυφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνονταν με αποτίμηση του ύψους της κορυφής. Αυτού του είδους οι μετρήσεις απαιτούν μικρότερους χρόνους ατομοποίησης για εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις αποτίμησης του εμβαδού της κορυφής.

### 2.3 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασισμένη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

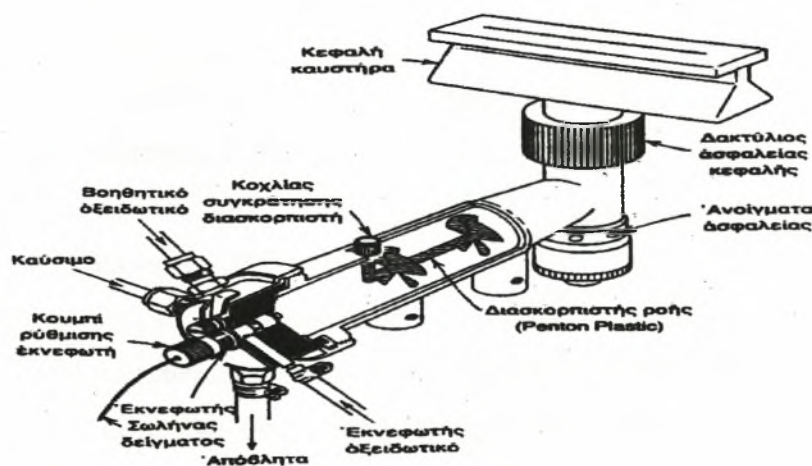


- Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).
- Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες).
- Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές-ποτενσιόμετρο)

Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα , αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.



**Σχήμα 1** Λύχνος Προανάμιξης  
Ομαλής Ροής (Παπαδογιάννης, 2000)

Στην εικόνα 6. παρουσιάζεται το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης, μοντέλο Perkin Elmer 3300, το οποίο υπάρχει στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.



**Εικόνα 6** Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Perkin Elmer 3300.

**Εργαστήριο εδαφολογίας Πανεπιστημίου Θεσσαλίας**

## **2.4 Σύστημα Προβολής Χαρτών**

Μετά την πραγματοποίηση των μετρήσεων με την χρήση της ατομικής απορρόφησης τα αποτελέσματα απεικονίστηκαν σε χάρτες για την μελέτη της χωρικής παραλλακτικότητας του ψευδαργύρου στην περιοχή.

Για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ArcGIS v8.2 του Εργαστηρίου Εδαφολογίας της σχολής των Γεωπονικών Επιστημών. Η ψηφιοποίηση του χάρτη της περιοχής της Ελασσόνας του Νομού Λαρίσης που χρησιμοποιήθηκε για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων έγινε από τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Γκίζα Δημήτριο και Μέρμυγκα Δημήτριο. Ως τοπογραφικό υπόβαθρο χρησιμοποιήθηκαν 23 λεπτομερή τοπογραφικά διαγράμματα 1:5.000 της ΓΥΣ

Οι περισσότεροι χάρτες παρουσιάζουν τα δεδομένα σύμφωνα με ένα αναγνωρισμένο σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων (πχ Universal Transverse Mercator, Polar Stereographic System κα). Η Γη είναι ένα σφαιροειδές και επομένως έπρεπε να χρησιμοποιηθεί μια μαθηματική μετατροπή για να δημιουργηθεί ένας επίπεδος χάρτης από τη σφαιροειδή αυτή επιφάνεια. Η μαθηματική αυτή μετατροπή αναφέρεται ως map projection (χαρτογραφική προβολή). Οι τιμές του Γεωγραφικού Μήκους και Πλάτους δεν είναι στο Καρτεσιανό

Σύστημα Συντεταγμένων αλλά σε ένα γεωγραφικό σύστημα αναφοράς. Με τη χρήση του προγράμματος ARC/INFO οι τιμές αυτές μετατράπηκαν σε ένα Καρτεσιανό Σύστημα Προβολής το οποίο ονομάζεται Lambert Azimuthial. Το σύστημα αυτό επελέγη μεταξύ άλλων ως το καλύτερο, διότι προκάλεσε τη μικρότερη δυνατή παραμόρφωση ως προς την επιφάνεια και τη διεύθυνση, διατήρησε επομένως, το σχήμα του χάρτη σχεδόν αναλλοίωτο.

#### **2.4.1 Εφαρμογή του ArcGIS v.8.2.**

Το ArcGIS v.8.2. αποτελείται από επιμέρους λογισμικά προγράμματα όπως το ArcVIEW, ArcEDITOR και ArcINFO. Χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα οι τρεις εφαρμογές του ArcVIEW: ArcCatalog, ArcMap και ArcToolbox.

Με το ArcCatalog δομήθηκε η γεωγραφική βάση δεδομένων. Για την εισαγωγή και παρουσίαση των δεδομένων των θεματικών χαρτών, αλλά και για την ανάλυση των χαρακτηριστικών τους χρησιμοποιήθηκε το ArcMap. Η επέκταση ArcToolbox χρησιμοποιήθηκε για τη μετατροπή των δεδομένων και την προβολή τους ως Lambert Azimuthial.

Μετα την ολοκλήρωση της δόμησης της βάσης δεδομένων εισήχθηκαν οι τιμές των συγκεντρώσεων των ολικών και διαθέσιμων ποσοτήτων του ψευδαργύρου, αλλά και οι τιμές του pH των εδαφών. Τα σημεία δειγματοληψίας που απεικονίστηκαν στους χάρτες αφορούν τα σημεία δειγματοληψίας του 2003.

#### **2.4.2 Εφαρμογή του ArcGIS Geostatistical Analyst**

Με το εργαλείο αυτό του προγράμματος ArcGIS v.8.2. επετεύχθη ο συνδυασμός της Γεωστατιστικής Ανάλυσης και της εφαρμογής των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών για τη δημιουργία των συνεχών επιφανειών (θεματικών χαρτών).

Η δημιουργία συνεχών επιφανειών περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

- Διερευνητική Χωρική Ανάλυση των δεδομένων (Exploratory Spatial Data Analysis)
- Ανάλυση της Δομής της Επιφάνειας (υπολογισμοί και μοντελοποίηση των ιδιοτήτων γειτονικών σημείων)
- Πρόβλεψη τιμών σε κάθε σημείο της επιφάνειας που δημιουργήθηκε και αιτιολόγηση των αποτελεσμάτων

Με τη διερευνητική χωρική ανάλυση των δεδομένων (ESDA) χρησιμοποιήθηκαν γνωστές τιμές των δεδομένων για μια συγκεκριμένη περιοχή και αναλύθηκαν στατιστικά τα δεδομένα αυτά. Με τον τρόπο αυτό κατασκευάστηκαν τα Ιστογράμματα, τα γραφήματα των



Quartiles, τα γραφήματα της ημιπαραλλακτικότητας (semivariogrammes) και τα γραφήματα της παραλλακτικότητας (covariance).

Με τη βοήθεια του εργαλείου αυτού αιτιολογήθηκαν οι στατιστικές ιδιότητες των δεδομένων όπως η χωρική παραλλακτικότητα ή μεταβλητότητα καθώς και οι γεωγραφικές τάσεις των χαρακτηριστικών αυτών.

Η Γεωστατιστική Ανάλυση των δεδομένων περιελάμβανε δύο φάσεις: τη μοντελοποίηση του διαγράμματος της ημιπαραλλακτικότητας ή της παραλλακτικότητας των τιμών των εξεταζόμενων ιδιοτήτων ή μεταβλητών της υπό εξέταση περιοχής και την εφαρμογή κυρίως της γεωστατιστικής μεθόδου Kriging. Για τη δημιουργία των συνεχών επιφανειών (χαρτών) χρησιμοποιήθηκαν επιμέρους γεωστατιστικές μέθοδοι όπως Ordinary Kriging, Universal Kriging, Probability Kriging και Disjunctive Kriging.

Στους χάρτες που δημιουργήθηκαν με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η γεωστατιστική μέθοδος Ordinary Kriging.

Για την κατασκευή των θεματικών χαρτών ακολουθήθηκαν τα εξής στάδια:

- Προσθήκη επιπέδων και παρουσίασή τους σε βάση δεδομένων στο ArcMAP
- Προσδιορισμός των στατιστικών ιδιοτήτων των δεδομένων
- Επιλογή του κατάλληλου μοντέλου για τη δημιουργία της επιφάνειας
- Στατιστική επιβεβαίωση του καταλληλότερου μοντέλου
- Σύγκριση μεταξύ των επιφανειών πρόβλεψης που δημιουργήθηκαν

### **Ιστόγραμμα**

Οι μέθοδοι χωρικής μεταβλητότητας που χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν μια επιφάνεια, δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα μόνο εάν τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή (καμπύλη Gauss). Στις περιπτώσεις εκείνες που τα δεδομένα δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή, κρίθηκε απαραίτητο να γίνει μετατροπή (transformation: log, Box-Cox) των τιμών των δεδομένων ώστε να προσομοιάζουν στην κανονική κατανομή.

### **Normal QQ Plot**

Το εργαλείο αυτό της Γεωστατιστικής Ανάλυσης εφαρμόστηκε προκειμένου να γίνει σύγκριση της διασποράς των δεδομένων και της απόκλισης αυτών από την κανονική κατανομή, ως ένας επιπλέον δείκτης της «κανονικότητας» των δεδομένων.

Όσο πιο κοντά στη γραμμή βρίσκονταν τα σημεία τόσο περισσότερο προσέγγιζε η διασπορά τους την κανονική κατανομή.

## Cross Validation

Με τη βοήθεια της Cross Validation μπορεί να διαπιστωθεί αν ένα μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά τις άγνωστες τιμές. Για όλα τα σημεία, η Cross Validation επιλέγει ένα σημείο και κατόπιν προβλέπει την τιμή αυτού, χρησιμοποιώντας τα υπόλοιπα δεδομένα. Τέλος, συγκρίνει τις τιμές που έχουν μετρηθεί με αυτές που έχουν προβλεφθεί.

Η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα:

- Η τιμή της τετραγωνικής ρίζας του μέσου σφάλματος και το μέσο τυπικό σφάλμα να είναι όσο το δυνατό μικρές και να έχουν μικρή διαφορά μεταξύ τους.
- Η τιμή του της τετραγωνικής ρίζας του μέσου τυποποιημένου σφάλματος να είναι κοντά στην τιμή 1.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα εδαφικά εκχυλίσματα μετρήθηκαν όπως αναφέρθηκε με την χρήση της συσκευής της ατομικής απορρόφησης. Τα αποτελέσματα όπως δίνονταν από την μέτρηση του οργάνου ήταν εκφρασμένα σε mg L και αναφέρονταν στην ποσότητα που περιέχονταν στα 100ml του εκχυλίσματος. Τα αποτελέσματα αυτά μετά από υπολογισμούς εκφράστηκαν σε mg/ kg ξηρού εδάφους. Ο πίνακας των αποτελεσμάτων όπως προέκυψε φαίνεται στον **πίνακα 1** του παραρτήματος.

Στον πίνακα αυτό παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών της περιοχής της Ελασσόνας. Από την μελέτη του πίνακα προκύπτει ότι η ελάχιστη τιμή του διαθέσιμου ψευδαργύρου ισούται με 7.85 mg/ kg ξηρού εδάφους, η μέγιστη τιμή με 15.30 mg/ kg ξηρού εδάφους ενώ η μέση τιμή 11.98 mg/ kg ξηρού εδάφους. Αντίστοιχα για τις ολικές συγκεντρώσεις του διαθέσιμου ψευδαργύρου η ελάχιστη τιμή είναι ίση με 44.67 mg/ kg ξηρού εδάφους, η μέγιστη ίση με 146.87 mg/ kg ξηρού εδάφους ενώ η μέση τιμή είναι ίση με 101.89 mg/ kg ξηρού εδάφους.

Τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν μετά από τις αναγκαίες μετατροπές εισήχθησαν στη βάση δεδομένων στο σύστημα ArcGIS v8.2 για την υλοποίηση των θεματικών χαρτών. Ο χάρτης της περιοχής της Ελασσόνας είναι αυτός που φαίνεται στην εικόνα 7.

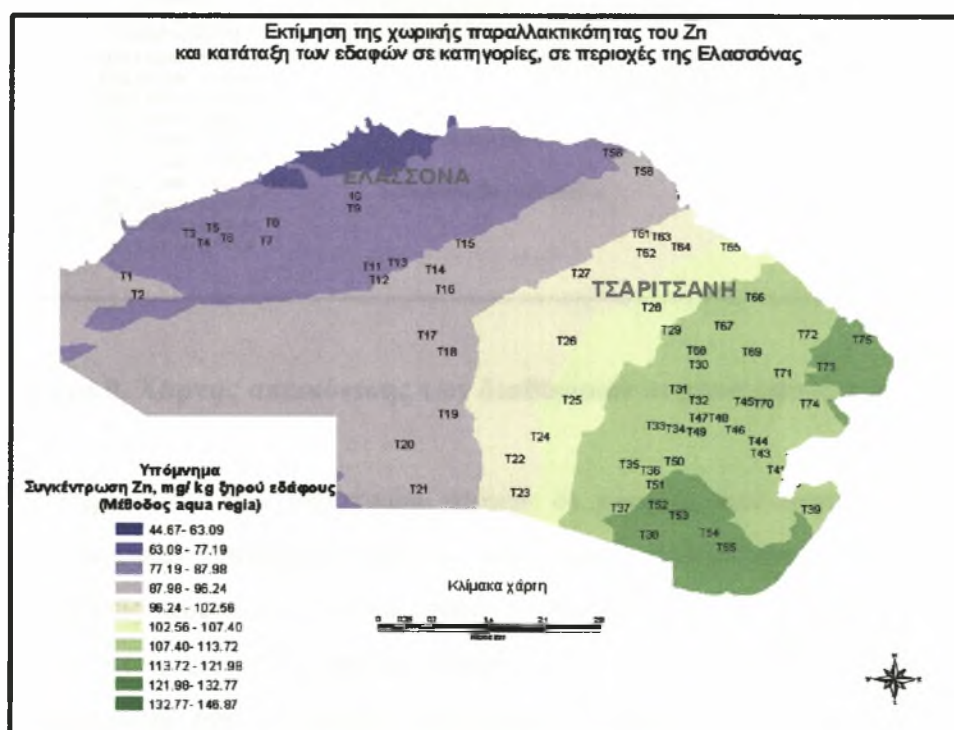


**Εικόνα 7. Χάρτης ισοϋψών, οδικού δικτύου και υδρογραφικού δικτύου στην περιοχή της Ελασσόνας. Εργαστήριο εδαφολογίας Πανεπιστημίου Θεσσαλίας ([www.agr.uth.gr/labs/soil](http://www.agr.uth.gr/labs/soil))**

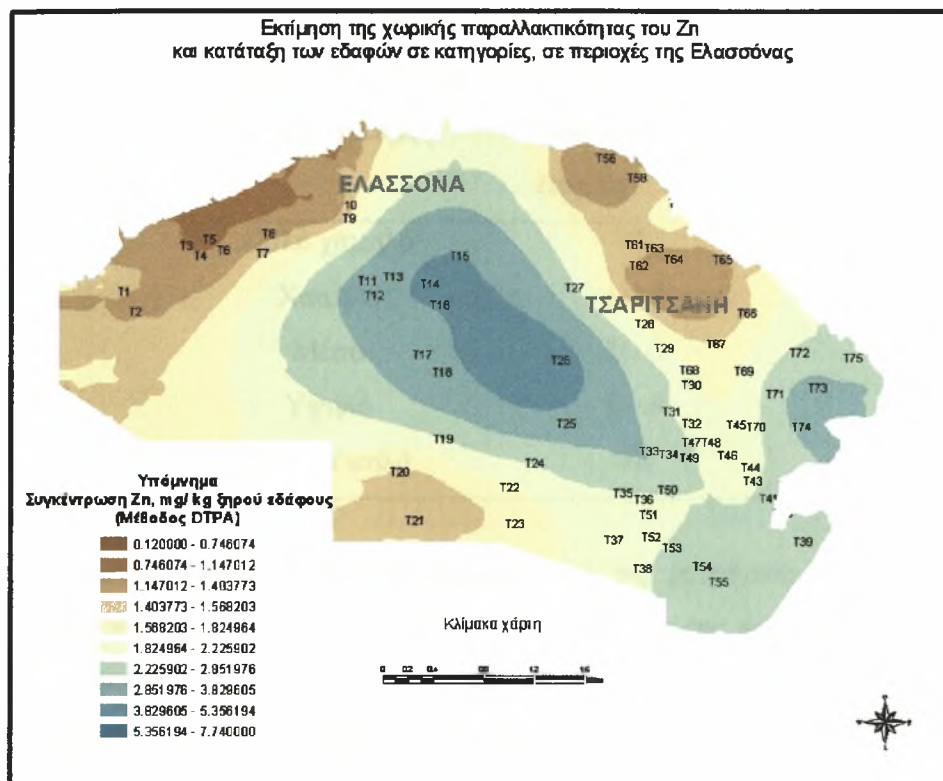


Μετά την εισαγωγή των δεδομένων έγινε χρήση του Geostatistical Analyst για την ανάλυση τους. Για τη δημιουργία των συνεχών επιφανειών (χαρτών) χρησιμοποιήθηκε η γεωστατιστική μέθοδος του Ordinary Kriging. Το μοντέλο που επιλέχτηκε που έδινε τα καλύτερα αποτελέσματα και χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της χωρικής παραλλακτικότητας του ψευδαργύρου στην περιοχή ήταν αυτό του K- Bessel.

Μετά την πραγματοποίηση της γεωστατικής ανάλυσης προέκυψαν οι θεματικοί χάρτες για τόσο των ολικών όσο και διαθέσιμων ποσοτήτων του ψευδαργύρου στην περιοχή. Οι χάρτες είναι αυτοί που φαίνονται στις εικόνες 8 και 9.



Εικόνα 8. Χάρτης απεικόνισης των ολικών συγκεντρώσεων του Zn



**Εικόνα 9. Χάρτης απεικόνισης των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Zn**

Κατά την δημιουργία των θεματικών χαρτών οι κλάσεις των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου ορίστηκαν αυτόματα από το πρόγραμμα γεωστατιστικής ανάλυσης του ArcGIS. Οι κλάσεις αυτές είναι δέκα στον αριθμό με αρχική τιμή την μικρότερη συγκέντρωση του στοιχείου και τελική την ύψιστη. Οι κλάσεις αυτές προκύπτουν από την στατιστική επεξεργασία των δεδομένων έτσι όπως ορίστηκαν από το χρησιμοποιούμενο μοντέλο.

Στην πράξη οι διαθέσιμες ποσότητες του ψευδαργύρου κατηγοριοποιούνται σε πέντε κλάσεις όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

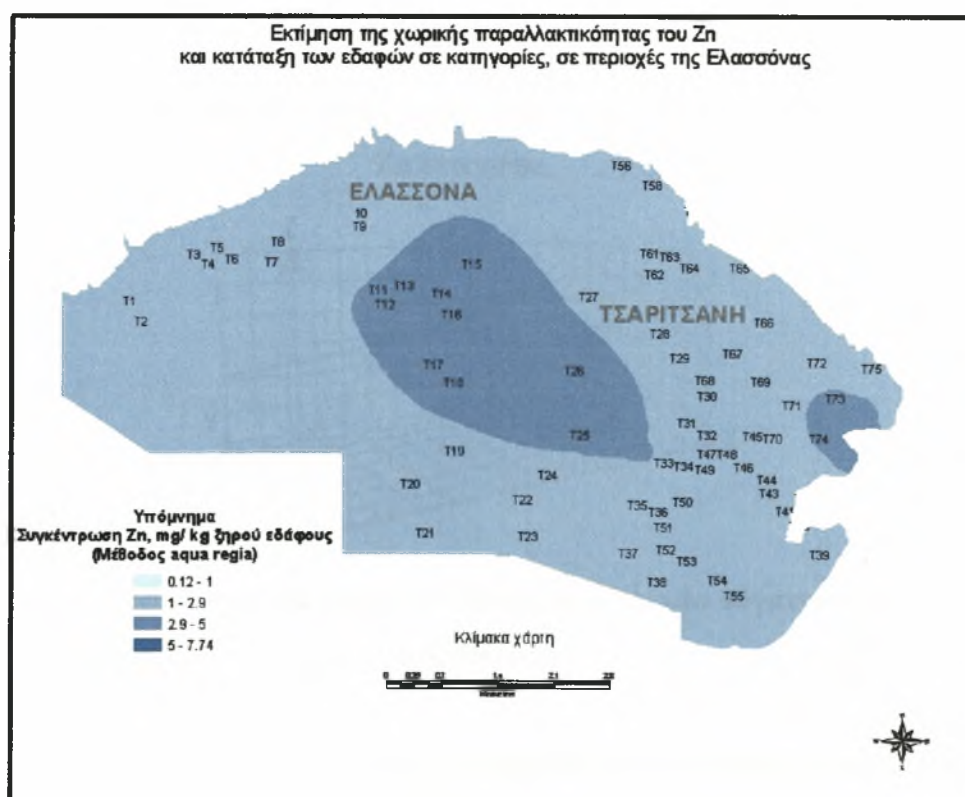
**Πίνακας 1.** Κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες με βάση τη διαθεσιμότητα του  
ψευδαργύρου

(MAFF, 1988; Rowell, 1995; Μήτσιος, 2000)

Χαρακτηρισμός	Διαθέσιμος Zn (mg kg <sup>-1</sup> ξ. ε.)
Πολύ χαμηλό	<1
Χαμηλό	1—3
Μέσο	3—5
Υψηλό	5—8
Πολύ Υψηλό	>8

Βάση των αποτελεσμάτων, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις, τα δείγματα που πάρθηκαν από την περιοχή της Ελασσόνας διακρίνονται βάση της παραπάνω κατάταξης σε εδάφη με πολύ υψηλή συγκέντρωση σε διαθέσιμο ψευδάργυρο σε ποσοστό 98% και σε εδάφη με υψηλή συγκέντρωση διαθέσιμου ψευδαργύρου σε ποσοστό 2%.

Με μεταβολή των κλάσεων του χάρτη βάση των κατηγοριών διαθεσιμότητας του ψευδαργύρου κατά MAFF προκύπτει ένας νέος θεματικός χάρτης( Εικόνα 10).



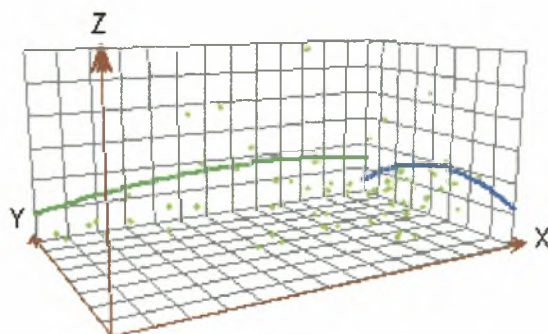


### Εικόνα 10. Χάρτης απεικόνισης των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Zn

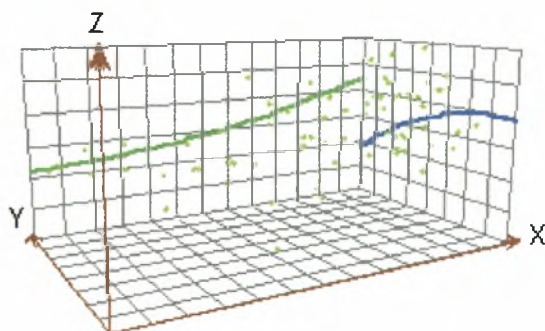
Κατά την γεωστατική ανάλυση εκτός από την χρήση μοντέλων για την δημιουργία χαρτών χωρικής παραλλακτικότητας των διαθέσιμων και ολικών συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε και η εντολή του προγράμματος Trend analysis όπου στα γραφήματα που προέκυψαν εμφανίζεται η τάση μεταβολής των συγκεντρώσεων προς δυο διευθύνσεις:

- Από Βορρά σε Νότο
- Από Ανατολή σε Δύση

Τα γραφήματα αυτά δίνονται παρακάτω τόσο για τις διαθέσιμες όσο και για τις ολικές συγκεντρώσεις,



**Γράφημα 1. Απεικόνιση της τάσης μεταβολής των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Zn στο χώρο**



**Γράφημα 2. Απεικόνιση της τάσης μεταβολής των ολικών συγκεντρώσεων του Zn στο χώρο**

Εκτός από τις διαθέσιμες και τις ολικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου σε θεματικό χάρτη απεικονίστηκε επίσης και η συγκέντρωση του pH των 75 εδαφικών δειγμάτων. Οι

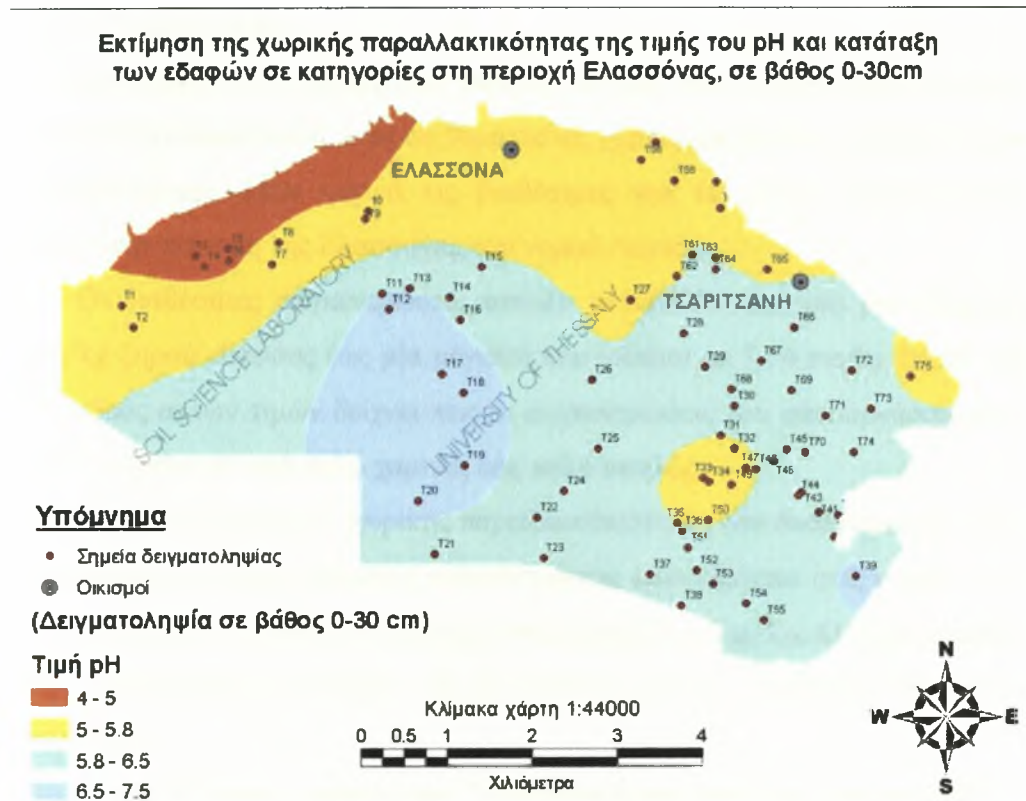
κλάσεις ορίστηκαν βάση της κατάταξης των εδαφών σε κατηγορίες κατά MAFF. Η κατάταξη αυτή παρουσιάζεται στον πίνακα 2 (Γκίζας και Μέρμυγκας, 2004)

**Πίνακας 2.** Κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες ανάλογα με την τιμή του pH  
(MAFF, 1988; Rowell, 1995; Μήτσιος, 2000)

Δείκτες Εδαφικού pH	Χαρακτηρισμός
4—5	Πολύ ισχυρώς όξινα
5—5,8	Ισχυρώς όξινα
5,8—6,5	Μετρίως όξινα
6,5—7,5	Ουδέτερα
7,5—8,5	Ελαφρώς αλκαλικά
>8,5	αλκαλικά

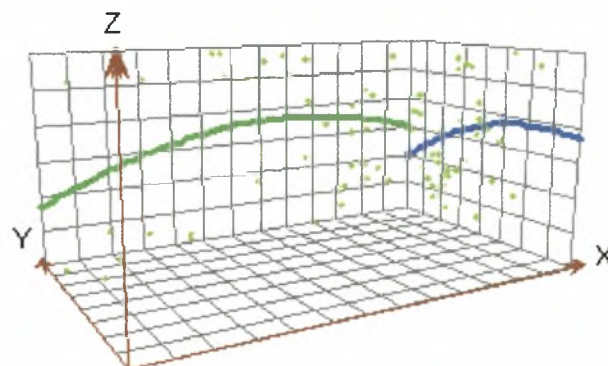
Βάση των αποτελεσμάτων, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις, τα δείγματα που πάρθηκαν από την περιοχή της Ελασσόνας διακρίνονται βάση της παραπάνω κατάταξης σε εδάφη πολύ ισχυρώς όξινα σε ποσοστό 17,3%, σε εδάφη ισχυρώς όξινα σε ποσοστό 29,3%, σε εδάφη μετρίως όξινα σε ποσοστό 26,6%, σε εδάφη ουδέτερα σε ποσοστό 25,3% και σε εδάφη ελαφρώς αλκαλικά σε ποσοστό 1,5%

Ο θεματικός χάρτης της τιμής του pH είναι αυτός που δίνεται παρακάτω ενώ το γράφημα τάσης της συγκέντρωσης του pH δείχνεται στο γράφημα 3.



Εικόνα11. Χάρτης απεικόνισης της συγκέντρωσης του pH.

Εργαστήριο εδαφολογίας Πανεπιστημίου Θεσσαλίας ([www.agr.uth.gr/labs/soil](http://www.agr.uth.gr/labs/soil))



Γράφημα 3. Απεικόνιση της τάσης μεταβολής της συγκέντρωσης του pH στο χώρο



#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων όπως προέκυψαν από τις εργαστηριακές μετρήσεις και από την κατόπιν απεικόνισή τους σε θεματικούς χάρτες μπορούν να εξαχθούν ορισμένα χρήσιμα αποτελέσματα όσον αφορά τις διαθέσιμες και τις ολικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στην περιοχή της Ελασσόνας του νομού Λαρίσης.

Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του Zn μεταβάλλονται από μια ελάχιστη 0,12 mg/kg ξηρού εδάφους έως μία μέγιστη που ισούται με 7.74 mg/kg ξηρού εδάφους. Το εύρος αυτών τιμών δείχνει πως οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα εδάφη αυτά κυμαίνεται από πολύ χαμηλή έως πολύ υψηλής.

Βάση του χάρτη της χωρικής παραλλακτικότητας του διαθέσιμου ψευδαργύρου προκύπτει ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στις τομές T<sub>5</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>56</sub>, T<sub>58</sub>, T<sub>62</sub>, T<sub>64</sub>, T<sub>65</sub>, ενώ οι υψηλότερες στις τομές T<sub>14</sub>, T<sub>16</sub>, T<sub>18</sub>. Οι πρώτες βρίσκονται στις περιφερειακές περιοχές της Ελασσόνας ενώ οι δεύτερες στο κέντρο της περιοχής.

Οι ολικές συγκεντρώσεις του Zn μεταβάλλονται από μια ελάχιστη 44.67 mg/kg ξηρού εδάφους έως μία μέγιστη που ισούται με 148.87 mg/kg ξηρού εδάφους. Όπως είναι προφανές οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολλαπλάσιες των αντίστοιχων συγκεντρώσεων του διαθέσιμου ψευδαργύρου. Η μεγάλη αυτή διαφορά των συγκεντρώσεων του διαθέσιμου και του ολικού ψευδαργύρου είναι κάτι το αναμενόμενο.

Βάση του χάρτη της χωρικής παραλλακτικότητας του ολικού ψευδαργύρου προκύπτει ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στις τομές T<sub>9</sub>, T<sub>10</sub> ενώ οι υψηλότερες στις τομές T<sub>30</sub>, T<sub>52</sub>, T<sub>53</sub>, T<sub>54</sub>, T<sub>55</sub>, T<sub>73</sub>, T<sub>75</sub>. Οι πρώτες εμφανίζονται στα βόρεια της περιοχής της Ελασσόνας ενώ οι δεύτερες στο νότιο τμήμα περιοχής.

Βάση του γραφήματος χωρικής μεταβολής της συγκέντρωσης του pH προκύπτει ότι οι τομές με ισχυρώς όξινο pH συμπίπτουν με εκείνες που εμφανίζουν την χαμηλότερη συγκέντρωση διαθέσιμου ψευδαργύρου ενώ οι τομές με μετρίως όξινο pH περιέχουν αυτές όπου η συγκέντρωση του διαθέσιμου ψευδαργύρου είναι μέγιστη. Όπως είναι γνωστό η τιμή του pH παίζει σημαντικό ρόλο στην διαθεσιμότητα των στοιχείων στο έδαφος. Συνήθως η συγκέντρωση του στοιχείου αυξάνει με την αύξηση του pH έως ένα μέγιστο που συνήθως εντοπίζεται σε μια τιμή του pH ίση με 6.5 πράγμα που επιβεβαιώνεται πλήρως από τους δύο χάρτες.

Όσον αφορά τις κλάσεις στις οποίες κατηγοριοποιούνται οι συγκεντρώσεις του διαθέσιμου ψευδαργύρου προκύπτει πως οι κλάσεις που προέρχονται από το

μοντέλο του προγράμματος ArcGIS είναι πιο αναλυτικές και δίνουν καλύτερη αντίληψη του διαθέσιμου ψευδαργύρου στο χώρο από ότι οι αντίστοιχες της MAFF.

Συμπερασματικά οι συγκεντρώσεις του διαθέσιμου ψευδαργύρου στα εδάφη της περιοχής Ελασσόνας του Νομού Λαρίσης κρίνονται ικανοποιητικές στο κέντρο της περιοχής και ειδικά στις τομές T<sub>5</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>56</sub>, T<sub>58</sub>, T<sub>62</sub>, T<sub>64</sub>, T<sub>65</sub> ενώ στην περιφέρεια είναι από χαμηλές έως πολύ χαμηλές (τομές T<sub>14</sub>, T<sub>16</sub>, T<sub>18</sub>) και ενδέχεται να είναι απαραίτητη η προσθήκη του στοιχείου αυτού στο έδαφος για την σωστή ανάπτυξη των καλλιεργειών.

Επίσης το πρόγραμμα ArcGIS με την βοήθεια των εργαλείων που διαθέτει μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο που βοηθάει στην ανάλυση και των αποτελεσμάτων της εργαστηριακής ανάλυσης και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από αυτό είναι αναλυτικότερα και μας δίνουν μια σφαιρική εικόνα της περιοχής που μελετάμε σε σχέση με τα παραδοσιακά εργαλεία. Παράλληλα η απεικόνιση των αποτελεσμάτων με τη βοήθεια χαρτών κάνει την πληροφορία πιο προσιτή και σε εκείνους που δεν σχετίζονται άμεσα με την επιστημονική κοινότητα.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας τιμών των εδαφικών δειγμάτων όπως προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις**

	Εδαφική Υγρασία	pH του εδάφους	Μέτρηση οργάνου	Συγκέντρωση διαθέσιμου Zn στο έδαφος	Μέτρηση οργάνου	Συγκέντρωση ολικού Zn στο έδαφος
T 1	0,10	4,28	0,67	8,62	5,539	92,32
T 2	0,10	7,21	0,651	14,51	5,671	94,52
T 3	0,10	3,90	0,62	7,85	5,843	97,38
T 4	0,10	4,70	0,712	9,47	5,104	85,07
T 5	0,10	4,10	0,361	8,23	4	66,67
T 6	0,10	4,11	0,4	8,25	4,099	68,32
T 7	0,10	7,14	1,128	14,44	5,997	99,95
T 8	0,10	4,52	0,547	9,09	5,099	84,98
T 9	0,10	4,21	0,609	8,47	4,567	76,12
T 10	0,10	4,34	0,089	8,69	3,404	56,73
T 11	0,10	7,45	2,638	15,30	5,85	97,50
T 12	0,10	7,54	0,838	15,21	5,075	84,58
T 13	0,10	7,08	1,607	14,39	4,97	82,83
T 14	0,10	7,08	2,719	14,56	6,127	102,12
T 15	0,10	5,23	2,713	10,75	5,027	83,78
T 16	0,30	5,75	0,838	11,60	4,469	74,48
T 17	0,40	7,40	1,593	15,04	5,413	90,22
T 18	0,30	7,45	2,037	15,21	8,004	133,40
T 19	0,20	7,45	0,544	14,98	6,754	112,57
T 20	0,20	7,34	0,536	14,76	5,786	96,43
T 21	0,10	5,15	0,737	10,38	3,546	59,10
T 22	0,10	5,89	0,751	11,87	4,888	81,47
T 23	0,10	5,87	0,876	11,84	5,781	96,35
T 24	0,10	5,77	0,613	11,61	4,491	74,85
T 25	0,10	6,27	1,203	12,69	5,957	99,28
T 26	0,10	4,87	3,832	10,13	5,663	94,38
T 27	0,10	4,93	0,711	9,93	5,311	88,52
T 28	0,20	6,70	0,959	13,53	7,119	118,65
T 29	0,10	7,40	1,385	15,01	6,658	110,97
T 30	0,10	6,41	0,256	12,85	5,243	87,38
T 31	0,10	5,48	1,001	11,07	7,288	121,47
T 32	0,20	5,21	0,989	10,52	6,919	115,32
T 33	0,30	5,43	2,469	11,13	7,383	123,05
T 34	0,20	5,78	1,316	11,71	7,905	131,75
T 35	0,10	5,16	0,798	10,40	6,378	106,30

T 36	0,10	5,77	1,042	11,66	7,929	132,15
T 37	0,30	6,40	1,106	12,94	8,812	146,87
T 38	0,40	7,40	0,581	14,89	7,587	126,45
T 39	0,40	7,28	1,392	14,77	6,506	108,43
T 40	0,10	7,49	1,228	15,17	5,682	94,70
T 41	0,10	5,31	1,112	10,74	7,538	125,63
T 42	0,20	6,00	1,223	12,15	7,582	126,37
T 43	0,10	6,25	0,903	12,61	4,831	80,52
T 44	0,10	6,35	0,87	12,81	6,294	104,90
T 45	0,30	5,40	0,453	10,85	5,426	90,43
T 46	0,10	7,21	0,728	14,53	6,021	100,35
T 47	0,10	5,20	1,471	10,56	6,027	100,45
T 48	0,10	5,40	1,423	10,96	7,316	121,93
T 49	0,30	5,40	1,268	10,94	7,346	122,43
T 50	0,10	5,01	0,251	10,05	5,841	97,35
T 51	0,10	5,70	0,489	11,46	5,787	96,45
T 52	0,30	7,40	1,578	15,04	7,441	124,02
T 53	0,20	6,32	1,04	12,77	7,26	121,00
T 54	0,20	6,22	1,844	12,67	8,174	136,23
T 55	0,20	5,36	0,991	10,83	6,535	108,92
T 56	0,20	5,30	0,059	10,61	6,569	109,48
T 57	0,20	6,40	0,621	12,88	2,68	44,67
T 58	0,10	6,00	0,715	12,09	6,347	105,78
T 59	0,10	4,68	0,485	9,41	5,244	87,40
T 60	0,10	5,83	1,35	11,82	5,382	89,70
T 61	0,20	6,39	1,248	12,94	6,928	115,47
T 62	0,10	5,34	0,177	10,70	7,476	124,60
T 63	0,10	6,65	0,66	13,39	3,976	66,27
T 64	0,10	5,00	0,072	10,01	6,218	103,63
T 65	0,10	4,86	0,532	9,77	5,349	89,15
T 66	0,10	6,60	0,672	13,29	8,267	137,78
T 67	0,10	6,41	0,676	12,91	6,802	113,37
T 68	0,20	6,10	1,942	12,44	6,572	109,53
T 69	0,10	5,60	0,881	11,30	7,6	126,67
T 70	0,10	5,85	0,959	11,81	6,193	103,22
T 71	0,20	6,20	0,904	12,51	7,195	119,92
T 72	0,10	7,33	0,956	14,80	5,58	93,00
T 73	0,20	6,48	2,812	13,33	8,689	144,82
T 74	0,10	6,05	1,239	12,25	5,473	91,22
T 75	0,10	4,19	1,074	8,47	7,419	123,65
Blank			0,09		0,216	



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abreu, C. A., B. Raij, U. Gabe, F. Abreu and A. Paz-Gonzalez. 2002. Efficiency of Multinutrient Extractants for the Determining of Available Zinc in Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **33**: 3313-3324.
- Adriano, D.C. 1986. *In Trace Elements in the Terrestrial Environmen*. Springer-Verlag. New York. Chapter 12.
- Andersson, A. 1977. *Swed. J. Agric. Res.* **7**, pp 1.
- Bruemmer, G. W., J. Gerth and K. G. Tiller. 1988. Reaction Kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zink and Cadmium By Geothite. I. Adsorption and Diffusion of Metals. *Journal of Soil Science.* **39**: 37-52.
- Burrough, P.A. 1986. Principles of GIS for land Resources Assessment. Oxford Science Publications
- Cottenie, A., M. Verloo, L. Kiekens and G. Velghe. 1982, in *Biological and Analytical Aspects of Soil Pollution*.
- Cottenie. A State University of Cent Davis, R. D. 1980. Control of Contamination Problems in the Treatment and Disposal of Sewage Sludge. WRC Technical Report TR 156, Stevenage.
- Davidson, D.A., Theocharopoulos, S.P. and Bloksma, R.J. 1992. A Land Evaluation Project in Greece using GIS and Based on Boolean and Fuzzy Set Methodologies. *Int J. Geographical Information Systems.* **8**(4): 369-384.
- Dowdy, R. J., R. E. Larson and E. Epstein. 1976. in *Proc. Soil Conservation Society of America*. Ankeny. Iowa. pp 118.
- Farrah, H. and W. F. Pickering, 1977. Determination of Zn in Soils and Sediments. *Water, Air and Soil Pollution.* **8**: 189-197.
- Geering, H. R. and J. F. Hodgson. 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: III. Characterization of Soil Solution Ligands and Their Complexes with  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**: 54-59.
- Graham, E. R. 1953. Determination of low concentrations of heavy metals in soil and plants *Soil Sci.* **75**. 333.
- Γκόλια Ε. 2003. Ρύπανση εδαφών της Θεσσαλίας από βαρέα μέταλλα (Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μεταλλών σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης. Διδακτορική διατριβή. Βόλος
- Halvorsen, A. D. and W. L. Lindsay. 1977. The Critical  $Zn^{2+}$  Concentration for Corn and the Non absorption of Chelated Zinc. *J. Soil Sci. Soc. Am.* **41**: 520-531.
- Hani, H. and S. Gupta, 1983. in *Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*. Eds. Davis, R. D., G. Hucker, and L' Hermite. P. Reidel. Dordrecht. Pp. 121.
- Hinz, C. and H. M. Selim. 1994. Transport of Zinc and Cadmium in Soils: Experimental Evidence and Modeling Approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**: 1316-1327.
- <http://www.agr.uth.gr/labs/soil/>
- <http://www.esri.com>
- <http://www.perkinelmer.com>
- Ibekwe, A. M., J. S. Angle, R. L. Chaney and P. Van Berkum, 1998. Zinc and Cadmium Effects on Rhizobia and White Clover using Chelator-Buffered Nutrient Solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**: 204-211.

- Kabata-Pendias, A .K. and H. Pendias, 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992. Trace Elements in Plants. In *Trace Elements in Soils and Plants*. 2<sup>nd</sup> Ed. CRC Press: London
- Kuo, S. and D.S Mikkelsen. 1979. Zinc Absorption by two Alkaline Soils. *Soil Sci.* pp 128, 274.
- Larkanen, E. E. and R. Ervio. 1971. *Acta Agr. Fenn.* **123**. pp 223.
- Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1969. *Agron. Abstr.* **61**. pp 84.
- Lindsay, W. L. 1972. Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils, in J. J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. Pp. 41-57. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA
- Lindsay, W. L. 1991. *Soil Sci. Soc. of America*. Madison. Chap. 2.
- Loneragan, J.F. 1975. The availability and Absorption of Trace Elements in Soil-plant Systems and Their Relation to Movement and Concentration of Trace Elements in Plants. *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. Academic Press. New York. Pp 109.
- Machicol, R. D. and P. H. T Beckett. 1985. Critical Tissue Concentrations of Potentially Toxic Elements. *Plant Soil*. **85**. Pp. 107.
- McBride, M. B. and J. J. Blasiac. 1979. Determination of Pb and Zn in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**. Pp. 866.
- Mertz, W. 1981. *Science*. **213**. 1332.
- Misra, S. A. and R. C. Tiwaris. 1966. Zn content in soils and Plants. *Soil Sci.* **101**. pp 465
- Μήτσιος I.K. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα. Σελ. 91.
- Μήτσιος, I.K. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- Moore, D. P. 1972. Mechanisms of Micronutrient Uptake by Plants in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. pp 17. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Mortensen, J. L. 1963. Zn and Cu equilibria in aquatic environment. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**. Pp 179.
- Nelson, J. L., L. C. Boawn, and F. G. Viets. 1959. A Method for Assessing Zinc Status of Soils Using Acid- Extractable zinc and Titratable Alkalinity Values. *Soil Sci.* **88** 275-283.
- Norvell, W. A. 1991., in *Micronutrients in Agriculture*. eds. Mordvedt, J. J., P. Giordano, and W. L. Lindsay, Sil Sci. Soc. of America. Madison. Chap. 6.
- Olsen, S. R. 1972. Micronutrient Interactions in Micronutrients in Agriculture. Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. and Lindsay, W. L. eds. *Soil Sci. Science Soc. America*. Madison. Wis. pp 243.
- O' Riordan, E. G. 1986. Determination of Zn and Cu in Soils and Sediments. *Ir. J. Agric. Res.* **25**. Pp. 239.
- Peneva, N. 1976. Effect of Organic Matter on Zinc Retention and Liability in the Soil. *Pochvozn. Agrokhim.* Pp. 11, 14.

- Πετράκης, Π.Β. 1998. GIS-Θεωρία, Εφαρμογές και Τεχνολογία. Σημειώσεις ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ.
- Prince, C. A., H. E. Clark and E. A. Funkhouser. 1972. Functions of Micronutrients in Plants, in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. pp 231. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Raulin, J. 1869. Etudes Chimiques syr la Vegetation. *Ann. Sci. Nat.* **11** : 93-299.
- Saurbeck, D. R. and P. Styperek. 1985., in *Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils*. Eds. Leschber, R. , R. D Davis,. and P. L' Hermite. Elsevier. London. Pp. 49.
- Sillanpaa, M. 1982. Micronutrients and the Nutrient Status of Soils: a Global Study. FAO
- Smilde, K.W., P. Koukoulakis, and B. Van Luit. 1974. Crop Response to Phosphate and Lime on Acid Sandy Soils High in Zinc. *Plant Soil*. **41**. Pp 445
- Soltanpour, P. N. and A. P. Schwab. 1977. *Commun. Soil Sci Plant Anal.* **8**. pp 195
- Sommer, Anna L. and C. B. Lipman. 1926. Evidence on the Indispensable Nature of Zinc and Boron for Higher Green Plants. *Plant Physiol.* **1**: 231-249.
- Stevenson, F. J. and M. S. Ardakani. 1991. , in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. Chap. 5. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Stewart, J. A. and K. C. Berger. 1959. Determination of low concentrations of Zn and Cu. *Soil Sci.* **100**. Pp. 244.
- Trierweiler, J. F. and W. I. Lindsay. 1969. Selective determination of Cu and Zn in environmental samples. *Soil Sci. Soc. Proc.* **33**. pp 49.
- Verloo, M. 1979., in Essential and non-Essential Trace Elements in the System Soil-Water-Plant. Ed. Cottenie. A. State University. Gent. Pp. 7.
- Viets, F. G., L. V. Boawn and C. L. Crawford. 1954. *Soil Sci.* **78**. Pp. 275
- Webber, M.D., A. Klocke and J. Chr. Tjell. 1984., in *Processing and Use of Sewage Sludge*, eds. L' Hermite, P. and Ott, H. Reidel, Dordrecht. Pp. 371
- Weinberg, E. D. 1977. Microorganisms and Minerals. Marcel Dekker. New York. pp. 492.
- Wolf, B. 1982. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **13**. Pp 1005.
- Zyrin, N. G., W. J. Rerich, and F. A. Tikhomirov. 1976. Forms of Zinc Compounds in Soils and its Supply to Plants. *Agrokhimiya.* **5**. Pp. 124.





